

# IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Masataka MAKI, et al.

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HEREWITH

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/JP03/09400

INTERNATIONAL FILING DATE: July 24, 2003

FOR: FOAMED COMPOSITION FOR BLEACHING CLOTHING

# REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119 AND THE INTERNATIONAL CONVENTION

Commissioner for Patents Alexandria, Virginia 22313

Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

**COUNTRY** 

**APPLICATION NO** 

DAY/MONTH/YEAR

Japan 2002-220109

29 July 2002

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. PCT/JP03/09400. Receipt of the certified copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

Respectfully submitted, OBLON, SPIVAK, McCLELLAND, MAIER & NEUSTADT, P.C.

Customer Number

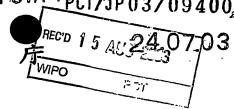
22850

(703) 413-3000 Fax No. (703) 413-2220 (OSMMN 08/03) Norman F. Oblon Attorney of Record Registration No. 24,618 Surinder Sachar

Registration No. 34,423

RECOPCT/PTPCT/3P03/09400

# 日本国特許 JAPAN PATENT OFFICE



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日 Date of Application:

2002年 7月29日

出願番号 Application Number:

特願2002-220109

[ ST.10/C ]:

[JP2002-220109]

出 願 人 Applicant(s):

花王株式会社

# PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 3月 7日

特 許 庁 長 官 Commissioner, Japan Patent Office 人和信一郎

【書類名】

特許願

【整理番号】

102K0109

【提出日】

平成14年 7月29日

【あて先】

特許庁長官 殿

【国際特許分類】

C11D 7/54

【発明者】

【住所又は居所】

和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研究所内

【氏名】

牧 昌孝

【発明者】

【住所又は居所】

和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研究所内

【氏名】

尾崎 和義

【発明者】

【住所又は居所】

和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研究所内

【氏名】

山口 進可

【特許出願人】

【識別番号】

000000918

【氏名又は名称】

花王株式会社

【代理人】

【識別番号】

100063897

【弁理士】

【氏名又は名称】

古谷 馨

【電話番号】

03(3663)7808

【選任した代理人】

【識別番号】

100076680

【弁理士】

【氏名又は名称】

溝部 孝彦

【選任した代理人】

【識別番号】

100087642

【弁理士】

【氏名又は名称】 古谷 聡

【選任した代理人】

【識別番号】

100091845

【弁理士】

【氏名又は名称】 持田 信二

【選任した代理人】

【識別番号】 100098408

【弁理士】

【氏名又は名称】 義経 和昌

【手数料の表示】

【予納台帳番号】

010685

【納付金額】

21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】

明細書 1

【物件名】

図面 1

【物件名】

要約書 1

【プルーフの要否】

要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 衣料漂白用泡状組成物

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) 過酸化水素を $1\sim6$  質量%、(b) 下記一般式(1) の化合物を $0.5\sim10$  質量%、(c) アルキル基の炭素数が $10\sim14$ 、平均オキシアルキレン付加モル数が $7\sim12$  のポリオキシアルキレンアルキルエーテルを $1\sim20$  質量%、及び(d) 水を含有し、(b) / (c) の質量比が $1/10\sim2/1$ である液体組成物から形成される、衣料漂白用泡状組成物。

$$R^{1}-(OR^{2})_{\mathbf{y}}G_{\mathbf{y}} \qquad (1)$$

[式中、 $R^1$ は直鎖の炭素数  $8\sim 1$ 6のアルキル基、 $R^2$ は炭素数  $2\sim 4$ のアルキレン基、Gは還元糖に由来する残基、xは平均値  $0\sim 6$ の数、yは平均値  $1\sim 1$ 0を示す。]

【請求項2】 (a)過酸化水素を $1\sim6$ 質量%、(b)下記一般式(1)の化合物を $0.5\sim10$ 質量%、(c)アルキル基の炭素数が $10\sim14$ 、平均オキシアルキレン付加モル数が $7\sim12$ のポリオキシアルキレンアルキルエーテルを $1\sim20$ 質量%、及び(d)水を含有し、(b)/(c)の質量比が $1/10\sim2/1$ である液体組成物から形成される泡を、衣料と接触させる衣料の漂白方法。

【請求項3】 (a) 過酸化水素を1~6質量%、(b) 下記一般式(1) の化合物を0.5~10質量%、(c) アルキル基の炭素数が10~14、平均 オキシアルキレン付加モル数が7~12のポリオキシアルキレンアルキルエーテルを1~20質量%、及び(d) 水を含有し、(b) /(c) の質量比が1/10~2/1である液体組成物を、泡形成機構を有する吐出手段を具備する容器に 充填してなる衣料用漂白剤。

# 【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】

本発明は、衣料漂白用泡状組成物、衣料の漂白方法及び容器入りの衣料用漂白剤に関する。

## [0002]

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】

過酸化水素を主基剤とする酸素系液体漂白剤は色・柄物に使用でき、汚れに直接塗布できるなどの利点から好まれて使用されている。酸素系液体漂白剤は、弱アルカリ洗剤と共に洗濯機に入れて洗浄する方法、あるいは汚れに直接塗布した後、弱アルカリ洗剤と共に洗濯機で洗浄する方法で使用されるのが一般的であるが、未だその漂白効果は満足できるものではない。

[0003]

これを解決する方法として特開平9-104898号公報、特開平9-104 900号公報、特開平9-100492号公報には、特定の2種の界面活性剤及 び漂白活性化剤を併用した液体漂白剤組成物が開示されている。

[0004]

一方、使い勝手の点からトリガー容器に充填した漂白剤が開示されている。特開平11-100594号公報には特定の成泡機構を有する吐出機を持つトリガー容器に充填した衣料用酸素系漂白剤が開示されている。特表平11-500778号公報には過酸素漂白剤と、界面活性剤とを含んでなるスプレー型ディスペンサー入り液状組成物が開示されている。特表平9-506130号公報には過酸化物化合物を含む噴霧可能な二部構成洗浄剤が開示されている。さらに、特開平5-156293号公報にはアルキルグルコシドを含有する硬質表面用漂白剤が開示されており、スプレー容器を用いて泡状での供給が可能であることが示唆されている。

[0005]

ところで、漂白剤を衣料に適用する場合、液状で直接塗布する方法や霧状に噴霧 (スプレー) する方法が一般的であるが、本発明者らは、微細な泡状として塗布することによりこれら方法よりも漂白力や洗浄力が向上することを見出した。 この点につき前記公報には泡状にして衣料に付着させることに関して示唆はない

[0006]

従って本発明の課題は、優れた漂白効果が得られる手段とそれに適した組成を

提供することにある。

[0007]

# 【課題を解決するための手段】

本発明は、(a)過酸化水素 [以下、(a)成分という]を1~6質量%、(b)下記一般式(1)の化合物 [以下、(b)成分という]を0.5~10質量%、(c)アルキル基の炭素数が10~14、平均オキシアルキレン付加モル数が7~12のポリオキシアルキレンアルキルエーテル [以下、(c)成分という]を1~20質量%、及び(d)水 [以下、(d)成分という]を含有し、(b)成分/(c)成分の質量比が1/10~2/1である液体組成物から形成される、衣料漂白用泡状組成物に関する。

$$R^{1} - (OR^{2})_{\mathbf{x}}G_{\mathbf{y}} \tag{1}$$

〔式中、 $R^1$ は直鎖の炭素数  $8\sim 1$ 6のアルキル基、 $R^2$ は炭素数  $2\sim 4$ のアルキレン基、Gは還元糖に由来する残基、xは平均値  $0\sim 6$ の数、yは平均値  $1\sim 1$ 0を示す。〕。

[0008]

また、本発明は、(a)成分を1~6質量%、(b)成分を0.5~10質量%、(c)成分を1~20質量%、及び(d)成分を含有し、(b)成分/(c)成分の質量比が1/10~2/1である液体組成物から形成される泡を、衣料と接触させる衣料の漂白方法に関する。

[0009]

また、本発明は、(a)成分を1~6質量%、(b)成分を0.5~10質量%、(c)成分を1~20質量%、及び(d)成分を含有し、(b)成分/(c)成分の質量比が1/10~2/1である液体組成物を、泡形成機構を有する吐出手段を具備する容器に充填してなる衣料用漂白剤に関する。

[0010]

【発明の実施の形態】

<液体組成物>

〔(a)成分〕

本発明に係わる液体組成物は、(a)成分として過酸化水素を1~6質量%、

好ましくは $1\sim5$ 質量%、特に好ましくは $1.5\sim4.5$ 質量%含有する。このような範囲において優れた漂白効果を得ることができる。

[0011]

# [(b)成分]

本発明に係わる液体組成物は、(b)成分として下記一般式(1)の化合物を含有する。(b)成分は(a)成分に対して安定であり、且つ泡立ちや木目の細かさの点から優れている。

[0012]

$$R^{1} - (OR^{2})_{x}G_{y} \qquad (1)$$

[式中、 $R^1$ は直鎖の炭素数  $8\sim16$ 、好ましくは  $10\sim16$ 、特に好ましくは  $10\sim14$  のアルキル基、 $R^2$ は炭素数  $2\sim4$  のアルキレン基、好ましくはエチレン基又はプロピレン基、特にエチレン基であり、Gは還元糖に由来する残基、x は平均値  $0\sim6$  の数、好ましくは  $0\sim3$ 、特に好ましくは 0 の数であり、y は平均値  $1\sim10$ 、好ましくは  $1\sim5$ 、特に好ましくは  $1\sim2$  の数を示す。 1 。

# [0013]

Gは還元糖に由来する残基であり、原料の還元糖としては、アルドースとケトースの何れであっても良く、また、炭素数が3~6個のトリオース、テトロース、ペントース、ヘキソースを挙げることができる。アルドースとして具体的にはアピオース、アラビノース、ガラクトース、グルコース、リキソース、マンノース、ガロース、アルドース、イドース、タロース、キシロースを挙げることができ、ケトースとしてはフラクトースを挙げることができる。本発明ではこれらの中でも特に炭素数5又は6のアルドペントースあるいはアルドヘキソースが好ましく、中でもグルコースが最も好ましい。

## [0014]

一般式(1)の化合物は上記還元糖と $R^1$ - $(OR^2)_x$ -OHとを、酸触媒を用いて、アセタール化反応又はケタール化反応させることで容易に合成することができる。また、アセタール化反応の場合、ヘミアセタール構造であっても良く、通常のアセタール構造であっても良い。

[0015]

本発明に係わる液体組成物は、(b)成分を $0.5\sim10$ 質量%、好ましくは $1\sim8$ 質量%、特に好ましくは $1.5\sim5$ 質量%含有する。

[0016]

# [(c)成分]

本発明に係わる液体組成物は、(c)成分としてアルキル基の炭素数が10~14、平均オキシアルキレン付加モル数が7~12のポリオキシアルキレンアルキルエーテルを含有し、より具体的には下記一般式(2)の化合物及び下記一般式(3)の化合物から選ばれる1種以上が好適である。平均オキシアルキレン付加モル数は、泡立ちの上で7以上であり、泡の安定性、すなわち破泡のしにくさから12以下である。

$$R^3 - O - (C_2 H_4 O)_a - H$$
 (2)

〔式中、 $R^3$ は炭素数 $10\sim14$ のアルキル基を示す。 a は $7\sim12$ 、好ましくは $8\sim10$ の数である。〕

$$R^{4}-O-(C_{2}H_{4}O)_{b}-(C_{3}H_{6}O)_{c}-H$$
 (3)

〔式中、R<sup>4</sup>は炭素数10~14のアルキル基を示す。b及びcはそれぞれ独立に2~12の数であり、b+cは7~12、好ましくは8~10の数である。また、エチレンオキシドとプロピレンオキシドはランダムあるいはブロック付加体であってもよい。〕。

[0017]

本発明に係わる液体組成物は、(c)成分を1~20質量%、好ましくは2~15質量%、特に好ましくは4~12質量%含有する。

[0018]

さらに、本発明に係わる液体組成物は、(b)成分/(c)成分を1/10~2/1、好ましくは1/8~1/1、特に好ましくは1/5~4/5の質量比で含有することが重要であり、この範囲を満たすことで、泡状の組成物を衣料に付着した場合の漂白効果の顕著な向上が得らる。

[0019]

[その他]

本発明に係わる液体組成物は、上記(a)成分~(c)成分を(d)成分であ

る水に溶解させた水溶液(分散状態も含む)の形態であり、用いる水は、微量に水に溶解している金属を除去したイオン交換水又は蒸留水が貯蔵安定性の点から好適である。(d)成分である水の液体組成物中の含有量は、好ましくは70~98質量%、より好ましくは80~95質量%である。

# [0020]

本発明に係わる液体組成物の20℃におけるpHは、好ましくは0~7、より好ましくは1~6.5、さらに好ましくは2~5、特に好ましくは2~4である。このようなpHに調整するためのpH調整剤としては塩酸や硫酸など無機酸や、クエン酸、コハク酸、リンゴ酸、フマル酸、酒石酸、マロン酸、マレイン酸などの有機酸などの酸剤や、水酸化ナトリウムや水酸化カリウム、アンモニアやその誘導体、モノエタノールアミンやジエタノールアミン、トリエタノールアミンなどのアミン塩など、炭酸ナトリウム、炭酸カリウムなどのアルカリ剤を、単独もしくは複合して用いることが好ましく、特に塩酸、硫酸から選ばれる酸と水酸化ナトリウム、水酸化カリウムから選ばれるアルカリ剤を用いることが好ましい

# [0021]

また、本発明に係わる液体組成物は、20℃における粘度が3~100mPa・s、更に4~60mPa・sの範囲であることが、好ましい泡を得るために好適である。このような粘度に調整するために本発明では粘度調整剤を配合することができる。粘度調整剤としては炭素数1~3のアルキル基、もしくはヒドロキシ基が1~3個置換していてもよいベンゼンスルホン酸、重量平均分子量3000~10000のポリエチレングリコール又はポリプロピレングリコール、キサンタンガム、グアガム、カルボキシメチルセルロースから選ばれる糖系高分子化合物、炭素数12~20、好ましくは14~18のアルキル基又はアルケニル基と平均付加モル数が60~200、好ましくは100~200のポリオキシエチレン鎖を有する非イオン界面活性剤、及び該非イオン界面活性剤とビニルシクロヘキセンジエポキシド等のジエポキシ化合物との反応生成物を用いることができる。このような粘度調整剤の比率は液体組成物中0~10質量%、更に0.01~5質量%が好適である。

# [0022]

本発明に係わる液体組成物は、漂白効果を向上させる目的から(e)成分として漂白活性化剤を含有することが好適であり、アルカノイルオキシベンゼン型漂白活性化剤が好ましく、特に炭素数8~14、好ましくは8~13のアルカノイル基を有するアルカノイルオキシベンゼンスルホン酸もしくは炭素数8~14、好ましくは8~13のアルカノイル基を有するアルカノイルオキシベンゼンカルボン酸又はこれらの塩が好ましい。より具体的に好ましい例としてはオクタノイルオキシーpーベンゼンスルホン酸、ノナノイルオキシーpーベンゼンスルホン酸、デカノイルオキシーpーベンゼンスルホン酸、デカノイルオキシーpーベンゼンスルホン酸、ドデカノイルオキシーpーベンゼンスルホン酸、メカタノイルオキシーoー又は一pーベンゼンカルボン酸、デカノイルオキシーoー又は一pーベンゼンカルボン酸、デカノイルオキシーoー又は一pーベンゼンカルボン酸、デカノイルオキシーoー又は一pーベンゼンカルボン酸、デカノイルオキシーoースは一pーベンゼンカルボン酸、デカノイルオキシーoースは一pーベンゼンカルボン酸、デカノイルオキシーoースは一pーベンゼンカルボン酸、ドデカノイルオキシーoースは一pーベンゼンカルボン酸、ドデカノイルオキシーoースは一pーベンゼンカルボン酸、アカノイルオキシーoースは一pーベンゼンカルボン酸、ドデカノイルオキシーoースは一pーベンゼンカルボン酸、ドデカノイルオキシーoースは一pーベンゼンカルボン酸、アヴィシウム塩が好ましく、特にナトリウム塩が溶解性の点から好ましい。

## [0023]

これらの中でも特にノナノイルオキシーpーベンゼンスルホン酸、デカノイルオキシーpーベンゼンカルボン酸、ドデカノイルオキシーpーベンゼンスルホン酸及びこれらの塩が漂白効果の点から好ましい。

#### [0024]

本発明に係わる液体組成物は、(e)成分を $0.1\sim5$ 質量%、更に $0.2\sim3$ 質量%、特に $0.4\sim1$ 質量%含有することが好ましい。

## [0025]

本発明に係わる液体組成物が(e)成分を含有する場合には(e)成分の組成物中における安定性を向上させる目的から、陽イオン界面活性剤及び/又は両性界面活性剤〔以下、(f)成分という〕を含有することが好ましい。

## [0026]

陽イオン界面活性剤としては下記一般式(4)の化合物が好適である。

[0027]

【化1】

$$\begin{array}{c|c}
R^6 \\
\downarrow + \\
N - R^8 \\
\downarrow \\
R^7
\end{array}$$
(4)

[0028]

[式中、 $R^5$ は炭素数  $8\sim1~8$ 、好ましくは  $1~0\sim1~8$ 、特に好ましくは  $1~0\sim1~6$  のアルキル基またはアルケニル基であり、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ は同一又は異なっていてもよい炭素数  $1\sim3$  のアルキル基である。 $X^-$ は陰イオン、好ましくは炭素数  $1\sim3$  のアルキル硫酸エステルイオン、炭素数  $1\sim1~2$  の脂肪酸イオン、炭素数  $1\sim3$  の置換基を  $1\sim3$  個有していてもよいアリールスルホン酸イオン、特に好ましくは炭素数  $1\sim3$  のアルキル硫酸エステルイオンである。〕

また、両性界面活性剤としては下記一般式(5)の化合物が好適である。

[0029]

【化2】

[0030]

〔式中、 $R^9$ は炭素数  $9\sim2$  3、好ましくは  $9\sim1$  7、特に好ましくは  $9\sim1$  5 のアルキル基又はアルケニル基であり、 $R^{10}$ は炭素数  $1\sim6$ 、好ましくは 2 又は 3 のアルキレン基である。A は-C O O -C O N H -C O -C

る。Bは-COO、 $-SO_3$ 、 $-OSO_3$ から選ばれる基である。]。

[0031]

本発明に係わる液体組成物は、(f)成分を好ましくは $0\sim2$ 質量%、より好ましくは $0.1\sim1$ 質量%、特に好ましくは $0.2\sim0.6$ 質量%含有する。また、(e)成分/(f)成分の質量比は、好ましくは $1/15\sim5$ 、より好ましくは $1/10\sim2$ 、特に好ましくは $1/3\sim3/2$ であることが、(e)成分の貯蔵安定性の点から好適である。

[0032]

本発明に係わる液体組成物は、洗浄効果を向上させる目的から(g)成分とし て陰イオン界面活性剤を含有することができる。好ましい陰イオン界面活性剤と しては、分子中に炭素数 $10\sim18$ 、好ましくは $10\sim16$ 、特に好ましくは1 $0\sim1$ 5のアルキル基又はアルケニル基と、 $-SO_3$ M基及び/又は $-OSO_3$ M 基 [M:対イオン] を有する陰イオン界面活性剤が好ましい。具体的には上記炭 素数を有するアルキルベンゼンスルホン酸、アルキル(又はアルケニル)硫酸エ ステル、アルキレンオキシド平均付加モル数1~6のポリオキシアルキレンアル キル(又はアルケニル)エーテル硫酸エステル、オレフィンスルホン酸、アルカ ンスルホン酸、 α -スルホ脂肪酸、 α -スルホ脂肪酸エステル及びこれらの塩が 好ましい。これらの中でも特に炭素数10~16のアルキル基又はアルケニル基 を有するアルキル(又はアルケニル)硫酸エステル、炭素数10~16のアルキ ル基又はアルケニル基を有し、エチレンオキシド(以下、EOと表記する)平均 付加モル数が $1\sim6$ 、好ましくは $1\sim4$ 、特に好ましくは $1\sim3$ であるポリオキ シエチレンアルキル(又はアルケニル)エーテル硫酸エステル、もしくは炭素数 10~15のアルキルベンゼンスルホン酸、およびこれらの塩から選ばれる一種 以上を配合することが好ましい。塩としては、ナトリウム塩、カリウム塩、アン モニウム塩、アルカノールアミン塩が貯蔵安定性の点から良好である。

[0033]

本発明に係わる組成物は、(g)成分を0~5質量%、更に0.5~4質量%、特に1~3質量%含有することが好ましい。

[0034]

本発明に係わる液体組成物は、漂白効果を高める目的から分散剤〔以下、(h)成分という〕を含有することが好ましい。特に、重量平均分子量5千~4万、好ましくは5千~1万のポリアクリル酸もしくはその塩又はポリメタクリル酸もしくはその塩、重量平均分子量1万~10万、好ましくは3万~7万のアクリル酸とマレイン酸のコポリマーもしくはその塩から選ばれるカルボン酸系ポリマー、及び重量平均分子量4千~2万、好ましくは5千~1万のポリエチレングリコールから選ばれる非イオン性ポリマーが好ましい。

[0035]

本発明に係わる液体組成物は、(h)成分を $0.05\sim14$ 質量%、更に $0.1\sim8$ 質量%含有することが好適である。

[0036]

本発明に係わる液体組成物は、漂白効果を高める目的で溶剤〔以下、(i)成分という〕を含有することが好ましい。(i)成分としては(1)炭素数1~5の1価アルコール、(2)炭素数2~12の多価アルコール、(3)下記の一般式(6)で表される化合物、(4)下記の一般式(7)で表される化合物、(5)下記の一般式(8)で表される化合物が好適である。

[0037]

【化3】

$$R^{14}O(C_2H_4O)_c(C_3H_6O)_fR^{15}$$
 (6)

$$\begin{array}{c|c}
H_2C \longrightarrow CH_2 \\
R^{\underline{16}} \longrightarrow N \longrightarrow R^{17} \\
C & || \\
O & \\
\end{array} (7)$$

R<sup>18</sup>OCH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>OH (8)

[0038]

[式中、 $R^{14}$ 及び $R^{15}$ は、それぞれ水素原子、炭素数  $1\sim 6$  のアルキル基、フェニル基又はベンジル基を示すが、 $R^{14}$ 及び $R^{15}$ の双方が水素原子となる場合を除く。e は  $0\sim 1$  0 の数を、f は  $0\sim 1$  0 の数を示すが、e 及び f の双方が 0 である場合を除く。 $R^{16}$ 及び $R^{17}$ は炭素数  $1\sim 3$  のアルキル基を示す。 $R^{18}$ は炭素数  $1\sim 8$  のアルキル基を示す。 $1\sim 8$  のアルキル基を示す。 $1\sim 8$ 

[0039]

(1)の炭素数1~5の1価アルコールとしては、一般的にエタノール、プロ ピルアルコール、イソプロピルアルコールが挙げられる。これらの低級アルコー ルを配合することにより低温における系の安定性を更に向上させることができる

[0040]

(2) の炭素数  $2 \sim 1$  2 の多価アルコールとしては、イソプレングリコール、 2, 2, 4 - トリメチル- 1, 3 - ペンタンジオール、 1, 8 - オクタンジオール、 1, 9 - ノナンジオール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、グリセリン等が挙げられる。

[0041]

(3) の化合物は、一般式(6) において、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ がアルキル基である場合の炭素数は $1\sim4$ が特に好ましい。また、一般式(6) 中、E O 及びプロピレンオキシドの平均付加モル数の e 及び f は、それぞれ $0\sim1$  0 の数である(e 及び f の双方が0である場合を除く)が、これらの付加順序は特に限定されず、ランダム付加したものであってもよい。(3) の化合物の具体例としては、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノアチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノアチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレン( $P=2\sim3$ )グリコールジメチルエーテル(P は平均付加モル数を示す、以下同様)、ポリオキシエチレン(P=3)グリコールフェニルエーテル、フェニ

ルカルビトール、フェニルセロソルブ、ベンジルカルビトール等が挙げられる。 このうち、洗浄力及び使用感の点から、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ポリオキシエチレン(p=1~4) グリコールモノフェニルエーテルが好ましい。

# [0042]

また、(4)の化合物としては、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、1,  $3-ジエチル-2-イミダゾリジノンが好適なものとして例示され、(5) の化合物としてはアルキルグリセリルエーテル化合物が挙げられ、好ましくは一般式(8)中の<math>R^{18}$ が炭素数 $3\sim8$ のアルキル基の化合物である。

# [0043]

これらのなかでも本発明の性質を満たすために(1)、(2)、(3)、(5) の水溶性溶剤が好ましく、特にエタノール、イソプロピルアルコール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、グリセリン、イソプレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、ペンチルグリセリルエーテル、オクチルグリセリルエーテル、ポリオキシエチレン( $p=1\sim4$ )グリコールモノフェニルエーテルから選ばれる溶剤が好ましい。

# [0044]

本発明に係わる組成物は、(i)成分を $0\sim3$ 質量%、好ましくは $0.1\sim2$ 質量%含有することが好適である。

# [0045]

さらに本発明に係わる液体組成物は、漂白効果を向上させる目的から金属イオン封鎖剤 [以下、(j)成分という]を含有することが好ましい。本発明に用いられる(j)成分としては、(1)フィチン酸等のリン酸系化合物又はこれらのアルカリ金属塩もしくはアルカノールアミン塩、(2)エタン-1,1-ジホスホン酸、エタン-1,1-ジホスホン酸、エタン-1,1-ジホスホン酸、エタン-1-ヒドロキシー1,1-ジホスホン酸およびその誘導体、エタンヒドロキシー1,1,2-トリホスホン酸、エタン-1,2-ジカルボキシー1,2-ジホスホン酸、メタンヒドロキシホスホン酸等のホスホン酸又はこれらのアルカリ金属塩もしくはアルカノールアミン塩、(3)2

ーホスホノブタンー1,2ージカルボン酸、1ーホスホノブタンー2,3,4ートリカル ボン酸、αーメチルホスホノコハク酸等のホスホノカルボン酸又はこれらのアル カリ金属塩もしくはアルカノールアミン塩、(4)アスパラギン酸、グルタミン 酸、グリシン等のアミノ酸又はこれらのアルカリ金属塩もしくはアルカノールア ミン塩、(5)ニトリロ三酢酸、イミノ二酢酸、エチレンジアミン四酢酸、ジエ チレントリアミン五酢酸、グリコールエーテルジアミン四酢酸、ヒドロキシエチ ルイミノ二酢酸、トリエチレンテトラミン六酢酸、ジエンコル酸等のアミノポリ 酢酸又はこれらのアルカリ金属塩もしくはアルカノールアミン塩、 (6) ジグリ コール酸、オキシジコハク酸、カルボキシメチルオキシコハク酸、クエン酸、乳 酸、酒石酸、シュウ酸、リンゴ酸、オキシジコハク酸、グルコン酸、カルボキシ メチルコハク酸、カルボキシメチル酒石酸などの有機酸又はこれらのアルカリ金 **属塩もしくはアルカノールアミン塩、(7)ゼオライトAに代表されるアルミノ** ケイ酸のアルカリ金属塩又はアルカノールアミン塩、(8)アミノポリ(メチレ ンホスホン酸)もしくはそのアルカリ金属塩もしくはアルカノールアミン塩、又 はポリエチレンポリアミンポリ(メチレンホスホン酸)もしくはそのアルカリ金 属塩もしくはアルカノールアミン塩を挙げることができる。

## [0046]

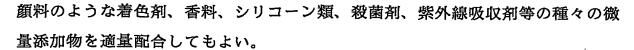
これらの中で上記(2)、(5)、(6)および(7)からなる群より選ばれる少なくとも1種が好ましく、上記(2)の群より選ばれる少なくとも1種がさらに好ましい。

## [0047]

本発明において、液体組成物中の(j)成分の含有量は、好ましくは0.00 5~5質量%、さらに好ましくは0.01~2質量%である。

## [0048]

その他、本発明に係わる液体組成物には、漂白繊維に対する漂白効果を増すために蛍光増白剤として、チノパールCBS(チバ・ガイギー社製)、チノパールSWN(チバ・ガイギー社製)や、カラー・インデックス蛍光増白剤28、40、61、71等のような蛍光増白剤や、漂白性能を向上させるために酵素(セルラーゼ、アミラーゼ、プロテアーゼ、リパーゼ)することができる。また染料や



## [0049]

<泡状組成物及び容器入り衣料用漂白剤及び漂白方法>

本発明の泡状組成物は、上記液体組成物と気体(典型的には空気)との泡沫からなるものである。特に、本発明では、「泡状」とは、対象表面に付着させたときの組成物の単位質量当りの見掛け体積が、気泡を含むことにより2倍以上となり、且つ1分経過後も2倍以上の見掛け体積を保持した状態をいう。

## [0050]

また、泡状組成物を構成する気泡は、平均粒径 $1\sim10000\mu$ m、更に $10\sim5000\mu$ m、特に $100\sim3000\mu$ mであることが好ましい。また、泡状組成物の粘度は、20Cで $3\sim100$ mPa・s、更に $3\sim80$ mPa・s、特に $4\sim60$ mPa・sであることが好ましい。

## [0051]

このような泡状組成物を形成して衣料と接触させる方法としては、スポンジ、布帛、不織布のような溶液を保持できる柔軟で通気性のある可撓性材料に液体組成物を含浸させて手で揉むことで泡立たせ、この泡を衣料に擦りつける方法の他、使用勝手の上、ポンプやスクイズ操作により、吐出時に空気を取り込むことにより泡を形成する機構(以下泡形成機構という)により泡立たせる方法がある。従って、本発明では、泡形成機構を有する吐出手段を具備する容器が用いられる

#### [0052]

このような泡形成機構を有する容器、中でもトリガー式スプレー容器として、 好ましいものとしては、図1に示すように、容器に装着できる噴出器本体1を備 え、前部に泡噴出ノズルを備えた頭部16を設け、トリガー2で液を加圧する蓄 圧式のスプレー容器が挙げられる。

## [0053]

このスプレー容器は、図2に示すようにスプレー容器本体1の前部に、合成樹脂製の板状体3を装着してあり、この板状体3には筒状突出部4が設けてあり、

この筒状突出部4の外周面には、嵌着用の環状凸部が設けてある。板状体3には、筒状突出部4の中央の位置に、筒状突出部4より少し短い円柱状部8が突設してある。

## [0054]

さらに、筒状突出部4の内側の板状体3には、図示していないポンプ機構の注 出口に連通する液注出路5が設けてある。円柱状部8の先端部の外周部には、図 2に示すように、対向して縦溝状の直線流用流路10を設け、この直線流用流路 10の外側に旋回流用流路9が設けてある。

## [0055]

そして、円柱部8の先端部の外周部には、直線流用流路10と旋回流用流路9を設けた部分から、円周方向に60度位置をずらせて、旋回流用流路9が対向して設けてある。円柱部8に、回動可能に嵌着される頭部16は、合成樹脂製で中央部よりやや、前部よりの位置に、頂板17が設けてあり、この頂板17より後方に向かって筒状部19が設けてあり、この筒状部19の内面には、筒状突出部4の外周面に設けた環状凸部が嵌着される環状凹部が設けてあり、筒状部19の基部の内側には、環状溝20が設けてある。

# [0056]

筒状部19の内側の頂板17には、後方に向かって円筒状部24が設けてあり、この円筒状部24は、円柱状部8に回動可能に密嵌され、そして、この円筒状部24の内側には図2に示すように、板状体3の液注出路5に連通する液通路27が設けてある。

#### [0057]

そして、円筒状部24の内側の頂板17の中央部には液噴出口部25のノズル26が設けてあり、さらに、頂板17には図2に示すように、旋回流噴出路28と直線流噴出路29がそれぞれ、対向して設けてある。

#### [0058]

そして、図2に示す位置で、円柱状部8の旋回流用流路9と直線流用流路10 に、頂板17後面の旋回流噴出路28と直線流噴出路29が、それぞれ連通する ように形成してある。そして、旋回流用流路9と、この旋回流用流路9に連通す る旋回流噴出路28、及び、直線流用流路10に連通する直線流噴出路29と、 ノズル26によって、液噴出口25が形成される。

## [0059]

頭部16の頂板17の前部には、中心がノズル26の中心と一致する円形凹部18が設けてあり、この円形凹部18の周壁内面には、環状凹所が設けてある。円形凹部18には、合成樹脂製の円筒状衝壁35が嵌入され、円筒状衝壁35の外周面に形成された環状凸部が、円形凹部18の環状凹所に係合して、円筒状衝壁35が円形凹部18に嵌着され、この円筒状衝壁35でノズル26の前方を囲むものである。

## [0060]

円筒状衝壁35は、外周縁部に縦方向に設けた空気流入路36が設けてあり、 円筒状衝壁35の端部の内面には、円筒状衝壁35の中心に向かって突出する5 個のスクリーン40が設けてある。そして、スクリーン40は、円筒状衝壁35 の中心に達しない長さに形成して、5個のスクリーン40の先端部の間には、円 筒状衝壁35の中心の位置に、貫通孔状部42が形成されている。

## [0061]

この容器本体に、液体組成物を充填し、トリガー2を操作して図示していないポンプ機構を作動させると、液は液注出路5から液通路27を経て、旋回流用流路9と直線流用流路10に送られ、この旋回流用流路9から頭部16に設けた旋回流噴出路28に至り、直線流用流路10からは頭部16に設けた直線流噴出路29に至る。

## [0062]

そして、旋回流噴出路28から旋回流が噴出するが、直線流噴出路29から直線流が噴出して、ノズル26から粒子として噴出する。噴出粒子は、スクリーン40に衝突し飛散する。衝突して飛散した噴霧粒子は、他の噴霧粒子と混合すると共に、空気流入路36から吸入された空気と混合して、非常にきめの細かい泡となって、空所43及び貫通孔状部42から円筒状衝壁35の外に噴出される。

## [0063]

そして、円筒状衝壁35の中心部に飛んだ噴霧流は、スクリーン40に進路を

妨げられることなく勢いよく貫通孔状部42を前進し、空所43を進む泡の前進 速度を加速して、泡を勢いよく噴出させ、泡だれを生じさせない。

## [0064]

液体組成物は、低粘度、例えば20℃における粘度が3~100mPa・sであることが、一連の液の流れがスムーズ、すなわち、各流路において充分な液の流量と流速を得ることが出来る。

## [0065]

この結果として、豊かでクリーミーな泡を、直接、洗浄対象である衣料に付着 させることができる。

## [0066]

図1、2以外に、機械的に泡を形成する装置としては、吐出経路に多孔質膜を有するものを挙げることができる。ここで、多孔質膜としては、例えばスポンジ、焼結体、ネットなどを例示することができる。中でも、多孔質膜に付着残存した液体組成物が乾燥固化して目詰まりを起こした場合に、次回の吐出時に泡の流れによって、直ちに固化物を溶解して目詰まりを解消できるという点から薄肉のネットを使用することが好ましい。この場合、ネットのメッシュとしては、好ましくは50~500メッシュ、より好ましくは150~400メッシュとする。この範囲のメッシュのネットを使用することにより、クリーミーな泡を生成することができる。また、このようなメッシュの材質としては、ナイロン、ポリエステル等を好ましく例示することができる。具体的に、図3に示すような泡吐出機構を例示することができる。

## [0067]

図3の泡吐出容器310は、スクイズ性を有する容器本体311の開口部31 1aにキャップ312を螺着し、キャップ312の内部中央位置に気液混合部3 13を設けている。そして、気液混合部313はチューブ連結部313aと多孔 質膜313bとを配設した構造となっている。

## [0068]

また、泡吐出容器310においては、ディップチューブ314が気液混合部3 13のチューブ連結部313aに一定の隙間を介して嵌着され、気液混合部31 3に連通する状態で、キャップ12に支持されているとともに、ディップチューブ314が容器本体311内に挿入されている。キャップ312の気液混合部313の吐出側(図の上方側)には、開閉自在のノズル部315が螺着されており、そのノズル部315は、キャップ312に対し90度回転することにより閉じ位置と開き位置とに切換設定されている。その閉じ位置では、ノズル部315の環状に突出したシーリング部316が気液混合部313の上方に位置したプラグ部317に密着し、開き位置ではシールリング部316がプラグ部317から隔離して吐出路を形成する。なお、ノズル部315の吐出口318には、その先端に多孔質膜固定具318aと多孔質膜318bとが配設されており、多孔質膜固定具18aにより多孔質膜18bが嵌着固定されている。

## [0069]

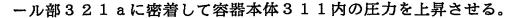
また、泡吐出容器310においては、キャップ312のエア戻り路321にボール弁322が配設されており、そのボール弁322は、泡吐出時にエア戻り路321の上方のシール部321aに密着してスクイズによる容器本体311内圧力を上昇させる。そして、ボール弁322は、泡吐出終了後、エア戻り路321の下方の突起部321bに係止され、スクイズを解除された容器本体311の容器復元力に起因する容器内負圧力により外部エアを容器本体311内へ導入する。泡吐出容器310は、次のような動作によって泡を吐出する。

#### [0070]

(1) ノズル部315を回動することにより、ノズル部315のシールリング部316をキャップ312のプラグ部317から隔離し、図1の矢印Xで示す泡吐出経路を形成する。

## [0071]

(2) 人手にて容器本体311をスクイズすることにより、キャップ312の 気液混合部313に直接導入される空気(又は液体)と、ディップチューブ31 4を介して気液混合部313に導入される液体(又は空気)とを混合して多孔質 膜313bを通過させることにより泡を形成し、この泡を上述の泡吐出経路Xを 経て、ノズル部315の吐出口318先端に設けられた多孔質膜318bを介し て、吐出口318から吐出させる。このとき、ボール弁322はエア戻り路のシ



[0072]

(3) 泡吐出後、ボール弁322はエア戻り路321の突起部321bに係止され、スクイズを解除された容器本体311の容器復元力に起因する容器内負圧力により、外部エアを、図3の矢印Yで示すエア戻り経路から容器本体311内へ導入する。このとき、外部エアは、前述(2)の泡吐出経路Xの逆経路をも通ろうとするが、多孔質膜318bの残留泡が抵抗となるため、上述のエア戻り経路Yを通ることになる。なお、多孔質膜318bの残留泡が抵抗となり、エア戻り経路Yへの空気導入が緩やかな場合は、エア戻り路321及びボール弁322をキャップ312の外部に直接連通する位置に設けてもよい。

[0073]

泡形成機構を有するトリガー式スプレーヤーの例としては、特開平11-100594号公報、登録実用新案第3044068号に記載の吐出機を有するトリガーの他、特開2000-185247号公報、特開2001-334178号公報、特開2002-20266号公報、特開平7-256162号公報、特開平8-71463号公報、特開平9-285746号公報、特開平10-85637号公報、実開平7-9451号公報、実開平7-9452号公報などを参考にすることができる。

[0074]

スクイズフォーマーとしては、実開昭58-174272号公報、実開昭62-42787号公報、特公昭52-16567号公報等や、ポンプ機構を備えたキャップの頭を手指で押圧することにより泡を吐出するポンプフォーマーとしては、実開平3-7963号公報、実開昭62-103458号公報を例示することができる。

[0075]

これにより、本発明では、これら泡形成機構を有する吐出手段を具備する容器に前記液体組成物を充填してなる衣料用漂白剤が得られる。

[0076]

泡状組成物の付着量は $0.1\sim1$  g/c  $m^2$ 、好ましくは $0.1\sim0.5$  g/

 $cm^2$ が高い漂白効果を得る目的から好ましい。また、泡状組成物と衣料の接触時間は、 $1\sim600$ 分間、更に $3\sim300$ 分間、特に $5\sim60$ 分間が好ましい。このような処理の後、好ましくは一般の弱アルカリ性洗剤と共に洗濯する。

[0077]

# 【実施例】

# <配合成分>

以下の例で用いた成分を示す。

a-1;過酸化水素

b-1;アルキルポリグルコシド(アルキル基の炭素数12、グルコシド平均縮

合度1.3)

c-1;ポリオキシエチレンラウリルエーテル(EO平均付加モル数8)

c'-1; ポリオキシエチレンラウリルエーテル (EO 平均付加モル数 6)

d-1:イオン交換水

e-1; ラウロイルオキシーp-ベンゼンスルホン酸ナトリウム

f-1; N-ドデシル-N, N, N-トリメチルアンモニウムメチル硫酸エステ

ル塩

g-1;炭素数11~15のアルキルベンゼンスルホン酸

h-1;ポリアクリル酸ナトリウム(重量平均分子量1万)

i-1;ジエチレングリコールモノブチルエーテル

j-1;ディクエスト2010(商品名) [1-ヒドロキシエチリデンー1, 1

ージホスホン酸、モンサント社製)

k-1;EO平均付加モル数150のポリオキシエチレンステアリルエーテル。

[0078]

#### 実施例1

a-1成分4質量%、b-1成分4質量%、c-1成分8質量%、e-1成分1質量%、f-1成分0.7質量%、j-1成分0.3質量%、残部のd-1を含有し、20℃におけるpHが2.5 (1/10規定硫酸水溶液及び1/10規定水酸化ナトリウム水溶液で調節)の液体組成物を調製した。この液体組成物を、市販のトリガー容器入り洗浄剤(花王株式会社製ファミリーシンクまわりクリ

ーナー、1回のストロークで0.8g噴射、本発明でいう泡を形成する)の中身を抜いて水で数回洗浄し、乾燥させたものに充填した。これを用いて下記に示す方法により漂白効果を評価した。同様の方法で、トリガー容器を用いずにスポイトで塗布した場合の漂白効果を求めた。結果を表1に示す。

[0079]

# <評価方法>

容器から泡状組成物を噴霧して、下記で調製したミートソース汚染布4枚に、それぞれ0.8gずつ塗布し、20℃で5分間放置後、0.0667質量%濃度の市販洗剤溶液を使ってターゴトメーターにて洗浄した(80грm×10分)後、水道水ですすぎ乾燥させて、下式により漂白率を求めた。4枚の漂白率の平均値を表1に示す。

[0080]

【数1】

[0081]

反射率は日本電色工業(株)製NDR-10DPで460nmフィルターを使用して測定した。

[0082]

(汚染布の調製)

カゴメ (株) 製ミートソース (完熟トマトのミートソース/内容量 2 5 9 gの 缶詰) の固形分をメッシュ (目開き;500 μm) で除去した後、得られた液を煮沸するまで加熱した。この液に木綿金布 # 2003を浸し、約15分間煮沸した。そのまま火からおろし約 2 時間程度放置し室温まで冷却した後、布を取りだし、余分に付着している液をへらで除去し、自然乾燥させた。その後プレスし、10 c m×10 c mの試験布として実験に供した。

[0083]

# 比較例1

実施例1においてb-1成分を全てc-1成分に置き換えた組成で同様の評価を行った。結果を表1に示す

[0084]

# 【表1】

·			漂白率(%)	
実施例1	本発明品	トリガー使用(泡塗布)	74	
	比較品	スポイト使用(液塗布)	58	
比較例1	比較品	トリガー使用(泡塗布)	62	
	比較品	スポイト使用(液塗布)	60	

[0085]

実施例2及び比較例2~4

表2に示す液状組成物を実施例1のトリガー容器に入れ、実施例1と同様に漂白効果を評価した。結果を表2に示す。なお、実施例2及び比較例2は、トリガーにより泡だったが、比較例3と4は泡立たないものであった。

[0086]

# 【表2】

				<del>-</del>		
		実施例	比較例			
		2	2	3	4	
液体組成物	組成(質量%)	a-1	4	4	4	4
		b-1	4	9	0. 4	4
		c-1	8	4	8	
		c' —1				8
		e-1	1	1	1	1
		f—1	0. 4	0. 4	0. 4	0. 4
		j—1	0. 3	0. 3	0. 3	0. 3
		d-1	残部	残部	残部	残部
		合計	100	100	100	100
	pH(20°C)		2. 5	2. 5	2. 5	2. 5
	(b)成分/(c)成分 質量比		0. 5	2. 25	0. 05	0. 5
	漂白率(%)		80	52	63	65

# 【図面の簡単な説明】

# 【図1】

本発明で用いられるトリガー式スプレー容器の一例を示す図である。

# 【図2】

トリガー式スプレー容器のフォーマーの断面図である。

# 【図3】

本発明で用いられる泡吐出容器の部分拡大断面図である。

# 【符号の説明】

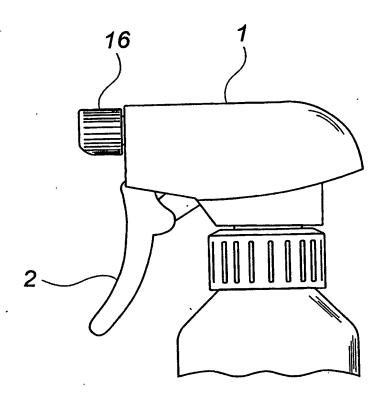
- 25 液噴出口部
- 26 ノズル
- 28 旋回流噴出器
- 29 直線流噴出器

- 35 円筒状衝壁
- 36 空気流入路
- 40 スクリーン
- 42 貫通孔状部
- 310 泡吐出容器
- 311 容器本体
- 313 気液混合部
- 313b 多孔質膜
- 3 1 5 ノズル部
- 3 1 8 吐出口
- 318a 多孔質膜
  - X 泡吐出経路
  - Y エア戻り経路

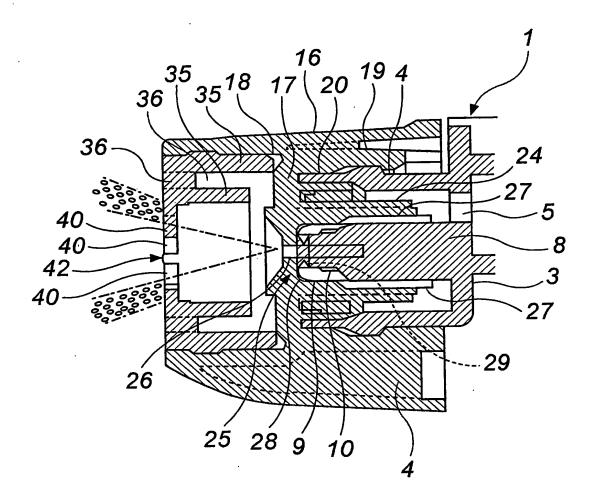
【書類名】

図面

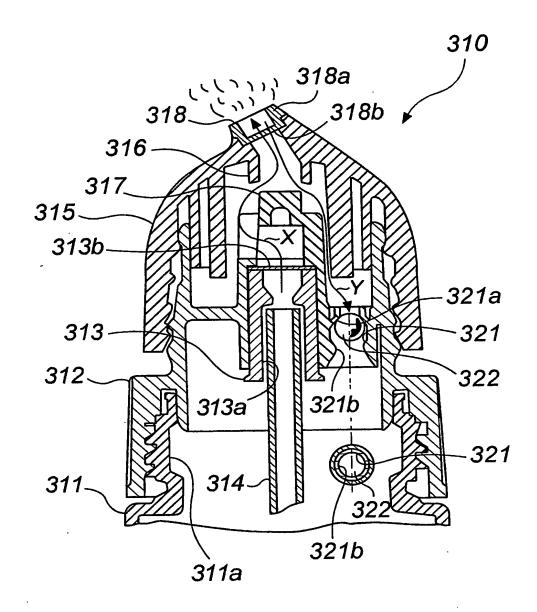
【図1】



【図2】



【図3】



# 【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 液体漂白剤組成物を泡状で用いる場合に、優れた漂白効果が得られる手段を提供する。

【解決手段】 (a) 過酸化水素、(b) 特定の糖誘導体型界面活性剤、(c) アルキル基の炭素数が $10\sim14$ 、平均オキシアルキレン付加モル数が $7\sim12$ のポリオキシアルキレンアルキルエーテル、及び(d) 水を、それぞれ特定比率で含有する液体組成物を泡状にして衣料の漂白に用いる。

【選択図】 なし

# 出願人履歴情報

識別番号

[000000918]

1. 変更年月日 1990年 8月24日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号

氏 名 花王株式会社